

Removal of nitrogen oxides and unsaturated hydrocarbons from gas stream, especially air, comprises contacting the gas stream with adsorbent containing first-series transition metal

Publication number: FR2834915 (A1)

Publication date: 2003-07-25

Inventor(s): MOREAU SERGE; SZULMAN CLAIRE;
RENOU ELISE

Applicant(s): AIR LIQUIDE [FR]

Classification:






- **international:** **B01D53/04; B01D53/04;** (IPC1-7): B01D53/04;
F25J3/08; B01D175/10; B01D185/10

- **European:** B01D53/04

Application number: FR20020000708 20020121

Priority number(s): FR20020000708 20020121

Cited documents:

-  US4717398 (A)
-  US5447694 (A)
-  JP4293519 (A)
-  XP002213112 (A)
-  JP5076751 (A)

more >>

Abstract of **FR 2834915 (A1)**

Removal of nitrogen oxides and unsaturated hydrocarbons from a gas stream comprises contacting the gas stream with an adsorbent containing vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel and/or copper.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :

2 834 915

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

⑫ N° d'enregistrement national :

02 00708

⑬ Int Cl⁷ : B 01 D 53/04, F 25 J 3/08 // B 01 D 175:10, 185:10

⑭

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑮ Date de dépôt : 21.01.02.

⑯ Priorité :

⑰ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 25.07.03 Bulletin 03/30.

⑱ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑲ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑴ Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME
POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉ-
DES GEORGES CLAUDE — FR.

⑵ Inventeur(s) : MOREAU SERGE, SZULMAN CLAIRE
et RENOU ÉLISE.

⑶ Titulaire(s) :

⑷ Mandataire(s) :

⑸ PURIFICATION D'AIR EN N_xO_y ET C_nH_m SUR ADSORBANT AVEC MÉTAUX DE TRANSITION.

⑹ L'invention porte sur un procédé de purification d'un flux gazeux en les impuretés oxydes d'azote (N_xO_y) et hydrocarbures insaturés (C_nH_m) qu'il contient, dans lequel (a) on met le flux gazeux en contact avec un adsorbant contenant au moins un métal de transition de la première série choisie parmi V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu, (b) on adsorbe sur ledit adsorbant, de manière concomitante, au moins une partie des impuretés oxydes d'azote et hydrocarbures insaturés, et (c) on récupère ensuite un flux gazeux débarrassé desdites impuretés. De préférence, l'adsorbant est une zéolite ZSM-5 échangée au cuivre, au cobalt, au nickel ou leurs combinaisons. Le procédé comprend, en outre, au moins une étape d'élimination d'au moins une partie d'au moins une impureté parmi le CO_2 , l'eau et les hydrocarbures saturés, tels le propane. Le flux de gaz, tel de l'air, débarrassé d'au moins une partie de ses impuretés est soumis à une étape de distillation cryogénique pour produire de l'azote, de l'oxygène ou de l'argon.

FR 2 834 915 - A1



L'invention concerne un procédé de purification d'un gaz, tel l'air, en ses impuretés oxydes d'azote (N_xO_y) et hydrocarbures (C_nH_m) insaturés, tels C_2H_4 ,
5 C_2H_2 , et C_3H_6 , et éventuellement H_2O , CO_2 et/ou hydrocarbures saturés par procédé TSA ou PSA, plus particulièrement appliqué à la purification d'air avant distillation cryogénique.

Avant de pouvoir être utilisés dans un procédé industriel, certains gaz nécessitent d'être débarrassés au préalable des impuretés qu'ils contiennent.

10 Ainsi, l'air contient habituellement des composés à point d'ébullition élevé, comme le dioxyde de carbone et l'eau. Si ces éléments ne sont pas éliminés avant l'entrée de l'air dans l'échangeur principal de l'unité de séparation cryogénique d'air, ils vont se condenser et former de la glace à mesure que l'air sera refroidi à température cryogénique. L'échangeur sera rapidement bouché.

15 De nombreuses unités de séparation cryogénique d'air sont situées à proximité de sites industriels ou d'axes routiers qui peuvent induire des quantités significatives d'oxydes d'azote (N_xO_y) dans l'air ambiant. Ces impuretés peuvent inclure le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO_2) et le protoxyde d'azote (N_2O). Ces derniers peuvent de plus réagir entre eux ou avec l'oxygène
20 pour former d'autres oxydes d'azote (N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5). Les oxydes d'azote sont peu solubles dans l'oxygène liquide (respectivement 6, 15 et 180 ppm en vol. pour NO, NO_2 et N_2O) et leurs points de congélation sont supérieurs à ceux de l'azote et l'oxygène.

Par ailleurs, la colonne de distillation cryogénique concentre les
25 composés à point d'ébullition plus élevé que l'oxygène présents dans l'air dans le bain liquide de sa cuve.

Pour empêcher les composés indésirables de pénétrer dans des zones à température cryogénique, les unités cryogéniques de séparation d'air sont en particulier équipées d'une unité de pré-purification d'air.

Cette pré-purification est habituellement effectuée à l'aide d'adsorbants qui opèrent en cycle TSA (Temperature Swing Adsorption), PSA (Pressure Swing Adsorption) ou PTSA (Pressure and Temperature Swing Adsorption).

5 Un cycle PTSA classique est un dispositif comprenant deux adsorbeurs dans lesquels s'effectue l'adsorption des impuretés dont les cycles sont en opposition de phase.

Les adsorbeurs sont classiquement remplis d'un premier lit d'adsorbant qui arrête la vapeur d'eau, telle une alumine activée, du gel de silice ou une zéolite A ou X, et d'un deuxième lit d'adsorption qui arrête le CO₂ et certaines
10 autres impuretés secondaires de l'air. Typiquement, ce deuxième lit est de la zéolite X, telle une zéolite 13X car cet adsorbant est particulièrement efficace pour arrêter de faibles quantités de CO₂ et d'eau résiduelle, étant donné qu'il présente une forte affinité et une sélectivité élevée pour ces molécules polaires.

Une unité de pré-purification strictement dimensionnée pour l'arrêt du
15 dioxyde de carbone avec une zéolite standard, telle typiquement la zéolite 13X, 4A ou 5A, n'arrête que partiellement l'éthylène, le propane, le protoxyde et le monoxyde d'azote et quasiment pas le méthane et l'éthane.

Ceci est rappelé, pour les hydrocarbures, par Dr. J. Reyhing, « Removing hydrocarbons from the process air of air-separation plants using molecular-sieve
20 adsorbers », Linde Reports on science and technology, 36/1983.

De même, pour le protoxyde d'azote, U.Wenning de Linde AG constate l'inefficacité de la zéolithe 5A pour l'arrêt du N₂O par rapport au CO₂, dans le document Nitrous oxide in air separation plants, MUST'96, Munich Meeting on
25 Air Separation Technology, October 10-11, 1996 (ISSN 0151-1637, ISBN 2-903633-86X).

Dans la pratique, il a été constaté que sur une unité de pré-purification d'air industrielle équipée d'alumine activée et de tamis 13X la percée en N₂O à chaque cycle est très importante bien qu'aucune percée en CO₂ n'est généralement mesurée.

30 En outre, le document EP-A-992274 enseigne l'emploi de Na-mordenite ou d'une zéolite X échangée au baryum ou au calcium pour arrêter le N₂O et

l'éthylène, mais aucune mention n'est faite des autres oxydes d'azote et hydrocarbures. De plus, l'adsorbant doit être protégé du CO₂ en étant positionné en aval d'un lit d'un autre adsorbant pour arrêter le CO₂.

5 De même, le document EP-A-1092465 propose l'arrêt des oxydes d'azote et des hydrocarbures par une zéolithe X ou LSX échangée de préférence au calcium et protégée par un adsorbant arrêtant le CO₂.

10 Le document EP-A-1072300 décrit un procédé visant à éliminer l'eau, le CO₂, le protoxyde d'azote, l'éthylène et le propane, mais pas les autres oxydes d'azote et hydrocarbures. Il propose, pour ce faire, d'utiliser un adsorbant échangé qu'il est préférable de placer en aval d'une disposition classique dimensionnée pour l'arrêt de l'eau et du CO₂.

15 Dans EP-A-995477 et EP-A-1064978, les impuretés secondaires citées sont le protoxyde d'azote N₂O, l'éthylène, le propane et d'éventuels autres hydrocarbures présents dans l'air. Aucune mention n'est faite des autres oxydes d'azote.

20 Partant de là, le problème qui se pose est de pouvoir purifier un flux gazeux de ses impuretés oxydes d'azote (N_xO_y) et hydrocarbures insaturés de manière efficace, fiable et simultanée, c'est-à-dire en une seule étape de purification, et ce sans avoir à protéger du CO₂ l'adsorbant utilisé lors de cette étape.

La solution de l'invention est alors un procédé de purification d'un flux gazeux en au moins une partie des impuretés oxydes d'azote (N_xO_y) et hydrocarbures insaturés (C_nH_m) qu'il contient, dans lequel :

25 a) on met le flux gazeux contenant lesdites impuretés oxydes d'azote et hydrocarbures insaturés en contact avec un adsorbant contenant au moins un métal de transition de la première série choisi parmi V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu,

(b) on adsorbe sur ledit adsorbant, de manière concomitante, au moins une partie des impuretés oxydes d'azote et hydrocarbures insaturés présentes dans le flux gazeux de l'étape (a),

30 (c) on récupère, après l'étape (b), un flux gazeux débarrassé d'au moins une partie desdites impuretés.

Par "adsorption de manière concomitante", on entend que lesdites impuretés s'adsorbent simultanément sur le même lit d'adsorbant.

Selon le cas, le procédé de l'invention peut comprendre l'une ou plusieurs des caractéristiques techniques suivantes :

- 5
 - les oxydes d'azote sont choisis parmi NO, NO₂, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅.
 - les hydrocarbures insaturés sont choisis dans le groupe formé par C₂H₄, C₂H₂ et C₃H₆.
 - le flux gazeux contient, en outre, des impuretés CO₂ et/ou un ou plusieurs hydrocarbures saturés, lesdites impuretés CO₂ et/ou des
- 10
 - hydrocarbures saturés étant adsorbées à l'étape (b) sur ledit adsorbant.
 - il comprend, en outre, au moins une étape d'élimination d'au moins une partie d'au moins une impureté parmi le CO₂, l'eau et les hydrocarbures saturés, tels le propane.
 - l'étape d'élimination d'au moins une partie du CO₂ est réalisée par mise
- 15
 - en contact avec une zéolithe X ou LSX, de préférence ladite zéolithe X ou LSX est associée à l'adsorbant contenant au moins un métal de transition au sein de grains composites ou en mélange de grains.
 - l'adsorbant comprend une phase solide inorganique contenant au moins un métal de transition de la première série ou au moins un sel ou un oxyde d'un
- 20
 - tel métal.
 - la phase solide inorganique est choisie dans le groupe formé par les alumines, les gels de silices, les oxydes de métaux, les hydrotalcites, les perovskites et les zéolites ayant un rapport Si/Al ≥ 1 .
 - l'adsorbant est une zéolite ZSM-5 échangée au cuivre, au cobalt, au
- 25
 - nickel ou leurs combinaisons.
 - le procédé est un procédé TSA.
 - l'adsorption est opérée à une température de -10° C à +60°C, de préférence de +10°C à +40°C.
 - le flux de gaz est de l'air.

- le flux de gaz débarrassé d'au moins une partie de ses impuretés est soumis à une étape de distillation cryogénique pour produire de l'azote, de l'oxygène et/ou de l'argon.

5 - l'adsorbant est une zéolithe ZSM-5 échangée et/ou contenant de 30% à 300% au cuivre, au cobalt, au nickel ou leurs combinaisons, de préférence de 70% à 180%. Par un taux d'échange supérieur à 100%, on entend que, en plus de l'échange d'ions, du sel métallique est déposé sur la zéolithe ZSM-5 par imprégnation.

10 Le concept de la présente invention repose donc sur un procédé de purification d'un gaz en ses impuretés oxydes d'azote (N_xO_y) de préférence choisis parmi NO, NO_2 et N_2O et éventuellement N_2O_3 , N_2O_4 et N_2O_5 ; hydrocarbures insaturés tels C_2H_4 , C_2H_2 et C_3H_6 ; et éventuellement H_2O , CO_2 et/ou hydrocarbures saturés tels C_3H_8 et C_2H_6 , comprenant une étape d'adsorption sur un adsorbant contenant un métal de transition de la première
15 série, c'est-à-dire appartenant à l'ensemble vanadium, chrome, manganèse, fer, cobalt, nickel et cuivre, ou leurs mélanges.

En effet, ce type d'adsorbant adsorbe beaucoup d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures et éventuellement du CO_2 , et présente en outre la propriété de ne pas avoir à être placé en aval d'un lit capable d'adsorber le CO_2 .

20 L'adsorbant est constitué d'une phase solide inorganique, telle de l'alumine, du gel de silice, un oxyde du genre ZrO_2 , TiO_2 , hydrotalcite ou perovskite, Fe_2O_3 , MgO ou une zéolithe ayant un rapport Si/Al supérieur ou égal à 1, ou bien encore un charbon actif, contenant au moins un métal de transition de la première série ou au moins un composé (sel ou oxyde) d'un métal de
25 transition de la première série.

Par exemple, parmi les adsorbants utilisables, on trouve la zéolithe ZSM-5 contenant des cations cuivre, cobalt, nickel, chrome ou fer ou leurs mélanges. On peut aussi utiliser une zéolithe de type A, LSX (Si/Al de 1 à 1.15 environ), X, Y, ferrierite, offretite ou mordénite

30 Le métal de transition ou son composé peut avoir été échangé chimiquement ou déposé ou incorporé dans ou sur la phase inorganique.

En plus du métal de transition de la première série, on peut mettre un ou plusieurs cations di- ou trivalent, tel qu'un (ou plusieurs) cation alcalino-terreux ou lanthanide.

5 A noter que plusieurs métaux de transition de la première série peuvent aussi être utilisés en mélange.

La préparation de l'adsorbant est importante, particulièrement les étapes de mise en contact du composé du métal de transition avec le support inorganique, ainsi que le traitement final appliqué.

10 Dans le cas où le support est un oxyde minéral, l'aire massique et le volume poreux du matériau sont importants ; de manière générale, il est préférable d'avoir une aire massique supérieure à 20 m²/g et un volume poreux supérieur à 0.1 cm³/g.

15 La mise en contact peut être un échange d'ions, une imprégnation par imbibition ou un trempage. Les concentrations en sel, la nature de l'anion, le pH, la température et le temps de contact sont à prendre en compte.

Dans l'échange d'ions, on met par exemple une zéolite en contact avec une solution d'un ion qui va remplacer les cations échangeables de la zéolite.

20 En conséquence, il rentre en équivalent autant de cations qu'il en sort. Ainsi par exemple, on peut utiliser une solution d'un chlorure à concentration de 1 M, le pH étant maintenu au-dessus de 4 mais suffisamment bas pour maintenir le sel en solution.

La zéolite est immergée dans la solution pendant au moins 3 heures avec agitation ou recirculation de la solution, à une température comprise entre 25°C et 90°C.

25 Après échange, la zéolite est rincée à l'eau déminéralisée jusqu'à pH entre 6 et 8, séchée à 120°C, puis activée entre 300°C et 500°C.

De manière générale, l'homme de l'art saura adapter les conditions d'échange en fonction des règles suivantes :

30 - le cation à échanger doit être bien solubilisé, c'est-à-dire sous forme d'un cation hydraté ; il faut éviter la formation d'hydroxi-cations,

- la zéolite doit être préservée de l'attaque par les ions H^+ présents dans la solution,

- les cations doivent être, dans la phase activée, sous forme de cations sans molécule d'eau, et placés dans les sites de la zéolite où ils seront
5 accessibles aux molécules de gaz.

Pour l'imprégnation, on dépose en plus du sel sur le support, qui peut être lui-même échangeur d'ions ou pas. Dans ce cas, les cations introduits sont accompagnés de leur anion de compensation et il n'est pas nécessaire que des cations présents dans le support en sortent.

10 Dans la procédure d'imbibition, on met le support en contact avec une solution du sel de manière à toujours rester avec une phase solide sans présence de liquide ; tout le sel utilisé restera alors dans le support. Dans le procédé par trempage, on place le support en contact avec un excès de solution liquide que l'on élimine par la suite.

15 Le trempage permet de déposer des sels peu solubles, ou de contrôler précisément les conditions physico-chimiques de l'échange tel le pH et la température, ou encore d'assurer une répartition plus homogène du sel dans le solide.

20 Pour l'imprégnation, il peut être nécessaire de bien solubiliser le cation en ajustant le pH et en choisissant bien le sel mais toujours en respectant l'intégrité du support. En effet, certains supports sont de nature acide (gel de silice), basique (MgO), amphotère (Al_2O_3) ou oxydable (charbon actif) ; il faudra donc s'assurer que le support choisi ne va pas réagir avec la solution par mécanisme acido-basique ou d'oxydo-réduction.

25 Un traitement complémentaire peut être effectué en vue de fixer ou stabiliser le composé du métal déposé. Par exemple, on peut mettre le solide déjà imprégné en contact avec une autre solution capable de conduire à la formation d'un composé insoluble avec le métal (sel insoluble, hydroxyde, sel double...).

30 Après la mise en contact avec le composé métallique, le solide obtenu peut être séché tel quel, c'est-à-dire sans rinçage, ou bien rincé à l'eau pure.

Une autre méthode consiste encore à faire co-précipiter le métal et son support sous forme d'un sel ou d'un oxyde mixte, comme dans le cas d'un perovskite ou d'une hydrotalcite. Dans ce cas, le métal est inséré dans la structure support.

5 Le traitement final peut être un chauffage à température modérée vers 100°C à 120°C pour retirer l'eau, ou bien à température plus élevée entre 200°C et 500°C pour décomposer le sel (par exemple un nitrate ou un acétate) et conduire à l'oxyde, ou bien encore un chauffage sous conditions réductrices, par exemple entre 150°C et 300°C en présence d'un mélange gazeux de 10% H₂
10 dans N₂ pour obtenir le métal.

La montée en température peut être ou bien brutale, par introduction directe de l'échantillon dans le four déjà chaud, ou bien progressive, par exemple à 1 à 10 °C/min. Toutefois, elle peut aussi être effectuée par paliers de température, par exemple d'abord à 120°C, puis à 180°C, puis à 250°C, enfin à
15 400°C ou 500°C.

Le degré d'oxydation du métal après traitement est important. Par degré d'oxydation, on entend l'état de valence de l'élément : 0 pour le métal, +I ou +II pour les sels cuivre, +II ou +III pour les sels de fer... L'homme de l'art trouvera dans les encyclopédies de chimie les valences usuelles de différents éléments
20 de transition. Le degré d'oxydation, lorsqu'il est positif, définit la charge de l'ion métallique et donc son pouvoir polarisant qui est important pour les propriétés d'adsorption et la localisation du cation dans la structure zéolitique. Le degré d'oxydation zéro correspond au métal 'libre' capable de piéger les molécules possédant des électrons π par interaction avec les électrons de la structure de
25 bande du métal.

Le degré de division du métal ou du sel métallique ou encore de l'oxyde métallique doit être aussi élevé que possible pour favoriser le contact avec le gaz.

L'accessibilité du métal doit aussi être optimale, c'est-à-dire qu'il doit être
30 situé dans la porosité ouverte du matériau. Il appartiendra à l'homme de l'art de définir les conditions opératoires optimales en fonction de la nature du support

et du métal et ce, en jouant sur les conditions de synthèse du support et de l'échange : concentrations et conditions de température, d'agitation et de pH.

Le procédé d'adsorption de l'invention est, de préférence, réalisé suivant un cycle TSA. L'adsorption est alors menée à température proche de l'ambiante, c'est-à-dire de -10°C à 60°C, de préférence de 10°C à 40°C. La désorption est par ailleurs réalisée entre 70°C et 350°C, de préférence entre 100°C et 250°C. Pendant la désorption, l'adsorbant peut éventuellement servir de catalyseur pour la décomposition des oxydes d'azote, avec formation de O₂ et N₂.

Parmi les hydrocarbures de préférence adsorbés se trouvent les hydrocarbures insaturés tels que l'éthylène, le propylène et l'acétylène.

Il est à noter que les produits désorbés peuvent être différents de ceux initialement adsorbés, de par des réactions d'oxydoréduction entre les oxydes d'azote et les hydrocarbures, ou bien par une décomposition catalytique des oxydes d'azote, pouvant se produire pendant l'adsorption, c'est-à-dire au contact du matériau adsorbant.

L'étape d'adsorption d'au moins une partie des oxydes d'azote et des hydrocarbures insaturés sur l'adsorbant avec métal de transition peut être précédée ou suivie d'au moins une étape d'adsorption d'au moins une autre impureté, comme la vapeur d'eau, le CO₂ ou un hydrocarbure saturé.

Pour ce faire, le matériau adsorbant peut aussi être associé à une zéolite spécifique du CO₂, comme la 13X ou la LSX, ou à un adsorbant spécifique de l'eau comme une alumine. Par association, on entend un lit granulaire constitué de particules composites, ou bien d'un mélange de particules de différentes compositions.

Afin de démontrer l'efficacité de l'invention, les essais comparatifs suivants ont été réalisés.

Exemple 1 : Selon l'art antérieur

Un lit d'adsorption de 6 cm de diamètre et 20 cm de hauteur de zéolithe 13X classique est mis en contact avec un débit de 10 Nm³/h d'air à 20°C et 6 bar contenant les impuretés suivantes :

- 400 ppm en volume de CO₂
- 0,3 ppm en volume de N₂O
- 1ppm en volume de NO
- 1 ppm en volume d'éthylène
- 5 - 1 ppm en volume d'acétylène
- 1 ppm en volume de propylène.

On constate que, lorsque le CO₂ perce, c'est-à-dire lorsque le CO₂ apparaît en aval du lit d'adsorbant, les teneurs en aval du lit en monoxyde d'azote, protoxyde d'azote et éthylène sont environ égales à leurs teneurs en
10 amont du lit.

A l'inverse, le propylène et l'acétylène percent après le CO₂.

Etant donné que les installations de prépurification des unités de séparation d'air sont habituellement dimensionnées pour l'arrêt du CO₂, cela implique que le monoxyde et le protoxyde d'azote et l'éthylène ne sont pas
15 totalement arrêtés et qu'ils pénètrent dans les installations cryogéniques, au risque de les colmater ou les détériorer.

Exemple 2 : Selon l'invention

La même expérience est réalisée avec un lit de 6 cm de diamètre
20 composé d'une première couche de zéolithe ZSM5 échangée (taux d'échange environ 80%) au cuivre de 5 cm de hauteur et d'une deuxième couche de zéolithe 13X de 15 cm de hauteur en aval.

Dans ce cas, lorsque le CO₂ perce, le monoxyde et le protoxyde d'azote, l'éthylène, l'acétylène et le propylène sont complètement arrêtés.

25

Exemple 3 : Selon l'invention

La même expérience est réalisée avec un lit de 6 cm de diamètre et de 20 cm de hauteur composé d'un mélange de particules de zéolithe 13X et de zéolithe ZSM5 échangée (taux d'échange environ 140%) au cuivre, dans la
30 proportion d'environ 75% de zéolithe 13X et 25% de zéolithe ZSM5 au cuivre.

A nouveau, le monoxyde et le protoxyde d'azote, l'éthylène, l'acétylène et le propylène apparaissent tous après la percée de CO₂.

- 5 Les configurations des exemples 2 et 3 selon l'invention permettent donc d'ôter le monoxyde et le protoxyde d'azote, l'éthylène, l'acétylène, le propylène et le CO₂ simultanément et ce, sans avoir un lit protecteur situé en amont pour éliminer le CO₂ auparavant.

REVENDEICATIONS

5 1. Procédé de purification d'un flux gazeux en au moins une partie des impuretés oxydes d'azote (N_xO_y) et hydrocarbures insaturés (C_nH_m) qu'il contient, dans lequel :

 a) on met le flux gazeux contenant lesdites impuretés oxydes d'azote et hydrocarbures insaturés en contact avec un adsorbant contenant au moins un métal de transition de la première série choisi parmi V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu,
10 (b) on adsorbe sur ledit adsorbant, de manière concomitante, au moins une partie des impuretés oxydes d'azote et hydrocarbures insaturés présentes dans le flux gazeux de l'étape (a),

 (c) on récupère, après l'étape (b), un flux gazeux débarrassé d'au moins une partie desdites impuretés.

15

 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les oxydes d'azote sont choisis parmi NO, NO₂, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅.

 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce
20 que les hydrocarbures insaturés sont choisis dans le groupe formé par C₂H₄, C₂H₂ et C₃H₆.

 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce
25 que le flux gazeux contient, en outre, des impuretés CO₂ et/ou un ou plusieurs hydrocarbures saturés, lesdites impuretés CO₂ et/ou des hydrocarbures saturés étant adsorbés à l'étape (b) sur ledit adsorbant.

 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce
30 qu'il comprend, en outre, au moins une étape d'élimination d'au moins une partie d'au moins une impureté parmi le CO₂, l'eau et les hydrocarbures saturés, tels le propane.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'étape d'élimination d'au moins une partie du CO₂ est réalisée par mise en contact avec une zéolithe X ou LSX, de préférence ladite zéolithe X ou LSX est associée à l'adsorbant contenant au moins un métal de transition au sein de grains composites ou en mélange de grains.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'adsorbant comprend une phase solide inorganique contenant au moins un métal de transition de la première série ou au moins un sel ou un oxyde d'un tel métal.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la phase solide inorganique est choisie dans le groupe formé par les alumines, les gels de silices, les oxydes de métaux, les hydrotalcites, les perovskites et les zéolites ayant un rapport Si/Al ≥ 1 .

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'adsorbant est une zéolite ZSM-5 échangée au cuivre, au cobalt, au nickel ou leurs combinaisons.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le procédé est un procédé TSA.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'adsorption est opérée à une température de -10° C à +60°C, de préférence de +10°C à +40°C.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le flux de gaz est de l'air.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le flux de gaz débarrassé d'au moins une partie de ses impuretés est soumis à une étape de distillation cryogénique pour produire de l'azote, de l'oxygène et/ou de l'argon.

5

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'adsorbant est une zéolite ZSM-5 échangée de 30% à 300% au cuivre, au cobalt, au nickel ou leurs combinaisons, de préférence de 70% à 180%.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2834915

N° d'enregistrement
nationalFA 614075
FR 0200708

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 102 (C-1031), 2 mars 1993 (1993-03-02) & JP 04 293519 A (NISSAN MOTOR CO LTD), 19 octobre 1992 (1992-10-19) * abrégé *	1	B01D53/04 F25J3/08
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199317 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1993-139721 XP002213112 & JP 05 076751 A (MITSUBISHI HEAVY IND CO LTD), 30 mars 1993 (1993-03-30) * abrégé *	1	
Y	US 4 717 398 A (PEARCE GRAEME K) 5 janvier 1988 (1988-01-05) * revendication 1 *	1	
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199416 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1994-131376 XP002213113 & JP 06 079137 A (MITSUBISHI JUKOGYO KK), 22 mars 1994 (1994-03-22) * abrégé *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) B01D
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 400 (C-1089), 27 juillet 1993 (1993-07-27) & JP 05 076752 A (MASAKAZU IWAMOTO; OTHERS: 01), 30 mars 1993 (1993-03-30) * abrégé *	1	
-/-			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 septembre 2002		Clement, J-P	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2834915

N° d'enregistrement
nationalFA 614075
FR 0200708

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199328 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1993-223635 XP002213114 & JP 05 146633 A (MITSUBISHI HEAVY IND CO LTD), 15 juin 1993 (1993-06-15) * abrégé *</p>	1	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)</p>
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199523 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1995-174902 XP002213115 & JP 07 096175 A (TOSOH CORP), 11 avril 1995 (1995-04-11) * abrégé *</p>	1	
A	<p>US 5 447 694 A (WUSIRIKA RAJA R ET AL) 5 septembre 1995 (1995-09-05) * colonne 2, ligne 17 - ligne 31 *</p>	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 septembre 2002		Clement, J-P	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : antérieur-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (2.99) (P04C14)

2834915

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0200708 FA 614075**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier Informatique de l'Office européen des brevets à la date du 1-09-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 04293519 A	19-10-1992	AUCUN	
JP 5076751 A	30-03-1993	JP 3153820 B2	09-04-2001
US 4717398 A	05-01-1988	CA 1259039 A1 DE 3477771 D1 EP 0147960 A2 JP 1618935 C JP 2039933 B JP 60179135 A NO 845244 A ,B,	05-09-1989 24-05-1989 10-07-1985 30-09-1991 07-09-1990 13-09-1985 01-07-1985
JP 6079137 A	22-03-1994	AUCUN	
JP 05076752 A	30-03-1993	JP 3153821 B2	09-04-2001
JP 5146633 A	15-06-1993	AUCUN	
JP 7096175 A	11-04-1995	AUCUN	
US 5447694 A	05-09-1995	US 5587137 A DE 69307822 D1 DE 69307822 T2 EP 0593898 A1 JP 6198136 A	24-12-1996 13-03-1997 21-08-1997 27-04-1994 19-07-1994

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82